公告本

附件：第 84107609 號專利申請案中文說明書修正本

民國 85 年 4 月 基

315381

申請日期	84 年 7 月 22 日
案號	84107609
類別	

Int.·Cl⁶

（以上各欄由本局填註）

315381 A4 C4 年 月 修正 補充 85.4.24

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	不含致癌性亞硝胺前驅物而用作接合橡膠之橡膠組成物
	英文	Rubber composition which is free of carcinogenic nitrosamine precursor and serves as connecting rubber
二、發明 創作 人	姓名	(1) 布里吉特・丘維恩 Chauvin, Brigitte (2) 秦拉克・曼格瑞特 Mangeret, Jean-Luc
	國籍	(1) 法國 (2) 法國
	住、居所	(1) 法國伽馬里爾洛依特路九〇號 90, avenue de Royat, 63400 Chamalieres, France (2) 法國里歐姆保羅艾拉德路六六號 66, rue Paul Eluard, 63200 Riom, France
三、申請人	姓名（名稱）	(1) 軌道汽車創立公司 COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN-MICHELIN & CIE
	國籍	(1) 法國
	住、居所（事務所）	(1) 法國可樂蒙／費洛德市六三〇四〇薩布隆柯耳司一二號 12 Cours Sablon 63040 Clermont-Ferrand Ced ex, France
	代表人姓名	(1) 珍－伊維斯・曼諾德 Monod, Jean-Yves

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

315381

（由本局填寫）

承辦人代碼：	
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

A6
B6

本案已向：

國（地區）	申請專利，申請日期：	案號：	，□有 □無主張優先權
法國	1994 年 8 月 3 日	94/09740	☑無主張優先權

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（1）

發明背景

本發明係關於包含至少一種橡膠的組成物，該組成物特別被用來作爲製造新車胎用的接合橡膠，或者作爲破損車胎之胎面翻新或修補之用的接合橡膠或修補橡膠。

本發明亦係關於該組成物的硫化方法，例如，確保兩個橡膠組件接合良好，尤其是確保製造，翻新或修補期間，兩個橡膠組件接合良好的方法。

已經知道兩種主要用以翻新車胎胎面的方法，即：

－第一個方法，所謂的〝模製胎面翻新〞或〝加熱胎面翻新〞，是將沒有胎面圖案之未硫化的生胎面置於經已經除去胎紋，刷拂過的舊胎體上，並將輪胎組件置於模型內加壓並以溫度約150℃的情況下將模型內的車胎組件加以硫化；在加壓的情況下藉由熱模塑操作而形成胎面圖案。

－第二個方法以〝冷硫化法〞爲基礎，換言之，是在相當低的溫度下（95至140℃，特別是95至115℃）加以硫化。

此第二個冷硫化法述於，如U. S. Patent No. 3,951,720,2,976,910,3,136,673和3,236,709及〝Tire Technology International 1993〞（The Annual Review of Tire Materials and Tire Manufacturing Technology, UK & International Press 1993, p.194）。

在此方法中，在已除去胎紋的車胎和已事先硫化的替

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

五、發明說明（2）

換胎面之間插入橡膠原料層，此層用以確保材料於低溫硫化之後的接合性。因此，在此技藝中常將這樣的橡膠製品稱爲〝接合橡膠〞。如參考資料〝La chaleur raccourcit la vie du pneumatique〞〔熱縮短車胎壽命〕（Bandag, Communication Pneu, 1992, p.32）所述者，當胎體和替換胎面胎紋已被硫化時，胎面翻新時所用的再硫化溫度應儘量低，以免影響到車胎的效用。

在此冷硫化法中，須高度硫化才能使接合橡膠與事先硫化的鄰接混合物之間具良好的黏合性。接合橡膠所需之高結合力可於低溫硫化的交聯獲得。因此，這些接合橡膠必須使用在低溫時反應性相當高的硫化系統才能確保硫化速度快且交聯程度高。對於硫化系統而言，想要改善此類胎面翻新的生產力和品質，這兩種性質是不可或缺的。

但是，另一個必要的條件是：在一般的儲存或運送溫度下，這些硫化系統不會使接合橡膠過早硫化。硫化時反應性極佳的硫化系統在生膠料狀態時常常不太安定。此技藝中已經知道使用一種解決辦法來調適這些硫化系統的反應性和安定性，所用的方法是在儲存期間內隔離硫化劑和硫化反應促進劑，僅在胎面翻新操作時才使它們彼此接觸。因此，例如，U. S. Patent No.2，976，910提出使含有交聯劑或硫化反應促進劑的溶液與含有硫化系統的其餘成份的膜併用的方式。另一方式揭示於U. S. Patent No.3，136，673，使用兩種膜，其一含有交聯劑，另一者含有硫化反應促進劑。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（3）

另一方面，近年來，基於歐洲限制規定，對於帶有毒性的物質有新的限制，此將某些亞硝胺在儲存區和硫化場所限制在相當低量下。

例如，在德國，〝危險物質工藝規範〞TRGS No. 552特別用於亞硝胺，限定它在空氣中的最高濃度。

TRGS No.552爲許多技術文獻所引用，它指出亞硝胺的致癌性，並列出一些代用品來代替致癌性亞硝胺前驅物產品：

－〝A new safe thiuram, TBZTD〞（D. B. Seeberger, 136th Meeting of Rubber Division, ACS Paper No.70，1989）。

－〝Les nitrosamines: un défi bien réel〞〔亞硝胺：眞正的挑戰〕（H. W. Engels, Caoutchoucs & Plastiques, No.715, pages 52 to 57，1992）。

－〝Les nitrosamines dans l'industrie du caoutchouc: le point sur la question en Rédérale d'Allemagne〞〔亞硝胺於橡膠工業上之應用：德國聯邦政府的焦點〕（P. Lüpfert, Kautschuk Gummi, Kunststoffe, Vol 42,No.1, pages 16 to 21，1989）。

〝N-nitrosamines volatiles et atmosphéres industrielles〞〔揮發性N－亞硝胺與工業污染〕（N. Daubourg, A. Coupard and A. Pepe, Caoutchoucs et Pl-

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（4）

astiques, NO.717.pages 103 to 113,October ,1992）。

在車胎工業中，硫化反應促進劑常是亞硝胺前趨物；目前主要有十二種亞硝胺被歸類爲致癌物且被列於TRGS No.552中，如：N－亞硝基嗎啡啉，N，N－二甲基亞硝胺，N，N－二乙基亞硝胺，硫化反應促進劑之分解產物的亞硝化反應最容易形成這些亞硝胺。

在工業衛生法中規定橡膠（特別是接合橡膠）組成物的硫化系統不可以含有致癌性亞硝胺前驅物。

要用來作爲接合橡膠且含有完整硫化系統（即，硫化劑和硫化反應促進劑）的橡膠組成物須兼具可於低溫以高硫化率方式迅速硫化，儲存和運送的一般狀況下之生膠料的安定性佳及不含有法規所涵蓋之致癌性亞硝胺前驅物之化合物或成份等性質。

文獻中提出多種用於低溫硫化法之完整的硫化系統。

使秋蘭姆和二硫化胺基甲酸鹽類的超促進劑及苯並噻唑衍生物併用，可使得混合物在低溫時具有高反應性，此可參考：

－〝Room Temperature Curative Systems for Natural Rubber（用於天然橡膠的低溫硫化系統）〞（S. W. SIN, Proceedings of Technology Seminar, December 4－5，1978，pages 178 to 186）。

－〝Vulcanization and Vulcanizing agents（硫化反應及硫化劑）〞（W. Hofmann, Palmerton Publishing

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（5）

，New York，1967，page 139）。

一、Encyclopedia of Chemical Technology（化學技藝百科），第3版，第20卷，John Wiley & Sons, Inc.,於1982年出版，350－352頁。

此外，由T. D. Skinner and A. A. Watson (Rubber Age, 99（11），76（1967））也已經知道此併用方式能夠獲致高硫化率。

但是，如"Prevulcanization inhibitor of sulfur-free thiuram vulcanization（不含硫的秋蘭姆硫化反應之過早硫化反應抑制劑）"（V. Duchacek, Rubber Chem. & Technol., 46，504－540（1973））所述者：含有這些產物的組成物在硫化時的高反應性也使得它在溫和的溫度下（可能相當於這些組成物的防腐或儲存溫度）會有顯著的早期硫化作用和焦化趨勢。

此外，根據歐洲法律，許多有助低溫硫化反應的秋蘭姆和二硫代胺基甲酸鹽是致癌性亞硝胺前驅物，如：U. S. Patent No.3，951，720提出的二甲基二硫代胺基甲酸鋅，此產品是二甲基亞硝胺的前趨物，它在TRGS 552規定中被列爲致癌物。

此外，也已經知道有完整的硫化系統能夠避免過早硫化且能使生橡膠組成物的安定性極佳。這樣的系統之實例列於：

一、Encyclopedia of Chemical Technology（化學技藝百科，第3版，第20卷，John Wiley & Sons, Inc

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（6）

.,，於１９８２年出版，３９０－３９２頁。

－〝OTOS/MBT Derivative Vulcanization Systems（ＯＴＯＳ／ＭＢＴ衍生物硫化系統）〞（K. C. Moore, Elastomerics, １１０（６），３６－４２（１９７８））。

這些已知的系統之反應性中等，於低溫時硫化緩慢。

因此，目前在此技藝中，完整的硫化系統都是受到法律規範的致癌性亞硝胺前趨物，沒有一個完整的硫化系統能夠使橡膠製劑（特別作用接合橡膠之用的橡膠組成物）兼具有下列特點：

－低溫下迅速硫化，

－低溫硫化之後的交聯度高，

－溫和溫度（２０－４０℃）的儲存安定性佳。

發明概述

本發明的目的是要提出一種未使用帶有毒性的化合物且能夠兼具前述優點的組成物及方法。

因此，根據本發明之組成物中不含有致癌性亞硝前驅物且所含有的橡膠選自天然橡膠，聚異戊烯，聚丁二烯，苯乙烯－丁二烯共聚物，苯乙烯－異戊烯共聚物，丁二烯－異戊烯共聚物和苯乙烯－丁二烯－異戊烯三聚物，且能夠於９５至１４０℃的溫度範圍內硫化，其特徵在於其硫化系統包含：

ａ）硫；

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 7 ）

b ）一種以上的促進劑化合物，選自苯並噻唑化二硫和巯基苯並噻唑；

c ）一種以上的超促進劑化合物，選自四苄基秋蘭姆化二硫和二苄基二硫代胺基甲酸鋅；

d ）一種以上的硫化胺促進劑，選自胺，胍，醛和胺縮合物及四級銨鹽。

本發明之方法係於95至140℃之間的溫度下將該組成物加以硫化，此方法用以，如：使兩片橡膠黏合，特別用於車胎之製造，胎面翻新或修補上。

本發明之組成物另可包含常用的填料和添加物，如：碳黑，二氧化矽，矽酸，氧化鋅，硬脂酸，鈷鹽，樹脂，保護劑（特別是抗氧化劑），增容油，膠黏劑和各種加工劑。

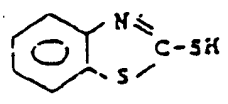
由下列非限制性實例可以輕易地瞭解本發明。

較佳實施例之描述

I . 化學式及縮寫

下面的申請專利說明書中所用的縮寫及相對應的化學式如下。

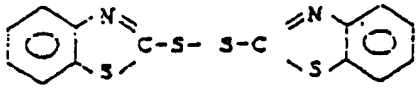
MBT：巯基苯並噻唑



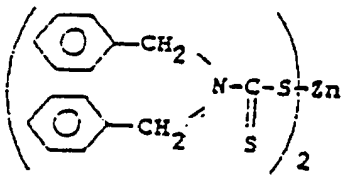
MBTS：苯並噻唑化二硫

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

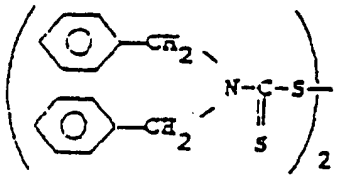
五、發明說明（ 8 ）



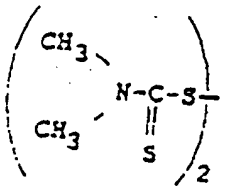
Z B E C ：二苄基二硫代胺基甲酸鋅



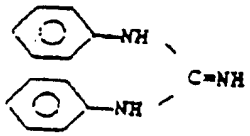
T B Z T D ：四苄基秋蘭姆化二硫



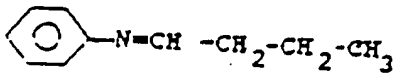
T M T D ：四甲基秋蘭姆化二硫



D P G ：二苯基胍



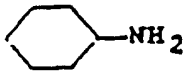
B A 縮合物：丁醛－苯胺縮合物



C H A ：環己胺

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（9）



Aliquat 336®：甲基三辛基氯化銨（HENKEL Corp.）

$CH_3N[(CH_2)_7CH_3]Cl_3$

II．定義和試驗

實例中所用的定義和試驗如下。

1．流動性

使用如AFNOR Standard NF－T 43－015（1975年8月）所述之常用的擺動轉子流性計。於110℃測定。

流動扭力矩的變化與時間的關係描述橡膠組成物在受熱及以硫交聯時僵硬程度之變化。最大扭力矩用以反映此交聯反應的最大程度。

根據該標準，以下列參數評估組成物硫化的動力特性：

－ts（0.2）：反應的誘導時間

－t99：交聯程度達0.99時所耗的硫化時，間，其關係式如下：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（10）

（ｔ９９時的流動扭力矩）

————————————————＝０．９９

（最大流動扭力矩）

－ＣＲＩ：交聯速率指數，其關係式如下：

ＣＲＩ＝１００／〔ｔ９９－ｔｓ（０．２）〕

2．　Mooney塑性

根據AFNOR Standard　ＮＦ－Ｔ　４３－００５（１９８０年１１月）所述的原理，使用擺動式調度計測定Mooney塑性。

生膠組成物在加熱至１００℃的筒狀封閉物中模壓。預熱１分鐘之後，測試片間的轉子以２ｒｐｍ迴轉，迴轉４分鐘之後，測定維持此運動所用的扭力矩值。

Mooney塑性以ＭＬ（１＋４）表示。其單位是〝Mooney Unit〞（Ｍ．Ｕ．）：

１Ｍ．Ｕ．＝０．８３牛頓・米（Ｎ・ｍ）。

Mooney塑性使吾等能夠瞭解生橡膠組成物的安定性與時間之間的關係。就一選定的組成物而言，測定初組成物及老化處理（４０℃下儲存２１天）之後的組成物的Moo-

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（11）

ney塑性ＭＬ（１＋４）。

Mooney變化之關係式如下：

△Mooney＝儲存後的ＭＬ（１＋４）－初ＭＬ（１＋４）

III．實例

在下面的實例中，組成物是根據本發明之組成物或者是非根據本發明之組成物。這些實例的組成物中，除非特別聲明，否則，組份的值是以重量計之份數。

實例１

此實例的目的是要顯示本發明之組成物的反應性和安定性之間有良好的協調關係。

製得組成如下的基礎混合物：

天然橡膠：	１００
碳黑：	４７
油：	１５
氧化鋅：	５
硬脂酸：	１
抗氧化劑：*	２

（*）Ｎ－１，３－二甲基－Ｎ－苯基－對苯二胺

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（12）

在此基礎混合物中添加表1所示之不溶解的硫，促進劑和活化劑。所用之不溶解的硫是Kali-Chemie, Stauffer GmbH的CRYSTEX® OT20硫，它含有20重量%環烷油。

藉此得到五種組成物，分別是1.1至1.5。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 13 ）

表 1

組成物	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
MBTS	1.1			0.32	1.1
MBT		0.6	0.6		
ZDEC		0.5			
TMTD	0.22				
TBZTD					0.5
ZBEC			1.35	1.44	
DPG	0.44	0.11		0.33	
BA縮合物					0.3
不溶解的硫	2.75	3	3	3	2.75

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（14）

組成物1.1含有TMTD，其爲二甲基亞硝胺前趨物，它具有致癌性，因此受到規範；此組成物非根據本發明。

組成物1.2含有ZDEC，其爲二乙基亞硝胺前趨物，它具有致癌性，因此受到規範；此組成物非根據本發明

組成物1.3未含有胺硫化反應活化劑；此組成物非根據本發明。

組成物1.4和1.5是以促進劑和胺硫化反應活化劑併用作爲配方（MBTS／ZBEC／DPG或MBTS／TBZTD／BA縮合物）；此組成物根據本發明。

1.1至1.5於110℃的流動性示於表2。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（15）

表 2

組成物	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
ts(0.2)(分鐘)	8.7	3.5	1.2	6.2	2.9
t99(分鐘)	35	31	78	28	24
CRI(分鐘$^{-1}$)	3.8	3.64	1.3	4.59	4.74
最大流變扭力矩(十分之一牛頓·米)	16.2	13.9	12.7	14.7	14.9

組成物1.1，1.2，1.4和1.5於110℃迅速硫化，硫化程度高。

組成物1.3硫化效果非常緩慢，硫化程度低得多。

與系統1.1或1.2之比較可以看出：使用合併物MBTS／ZBEC／DPG或MBTS／TBZTD／BA縮合物，可縮短硫化時間（t99）並提高速率（CRI）。

根據本發明之組成物1.4和1.5所提供的硫化速率比已知的組成物（組成物1.1，1.2和1.3）來

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（16）
得快。

如前面的第II部分第2段所述者，使生橡膠組成物於40℃儲存21天後所測得的Mooney塑性差值（△Mooney）來評估其安定性。

表3

組成物	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
初ML(1+4)	40.3	48.5	48	45	42.5
儲存之後的 ML(1+4)	53.5	80	52.8	49.3	49
△Mooney	13.2	32	4.8	4.3	6.5

非根據本發明之組成物1.1和1.2之塑性差值（△Mooney）很大，組成物1.2更是如此。

根據本發明之組成物1.4和1.5，其生膠料安定性獲得顯著改善。

非根據本發明之組成物1.3的安定性也很好。但是，如表2所示者，此組成物的硫化系統之反應性不足以使

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（17）
此組成物於１１０℃迅速硫化。

實例２

此實例用以顯示本發明的化合物ｂ）和ｃ）之相對含量之影響，化合物ｂ）是ＭＢＴＳ，化合物ｃ）是ＴＢＺＴＤ或ＺＢＥＣ。

在實例１的基礎混合物中添加表４所示之不溶解的硫，促進劑和活化劑。所用之不溶解的硫如實例１所述者。

藉此得到六種組成物，分別是２．１至２．６。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
走
訂
泉
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（18）

表 4

組成物	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
MBTS		0.32	1.1	0.6	1.1	0.32
MBT	0.6					
ZDEC	0.5					
TBZTD					0.5	1.28
ZBEC		1.44	0.56	0.5		
DPG	0.11	0.33	0.33	0.33		
BA縮合物					0.3	0.3
不溶解的硫	3	3	3	3	2.75	2.75

組成物2.1含有ZDEC，其爲二乙基亞硝胺前趨物，它具有致癌性，因此受到規範；此組成物非根據本發

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（19）
明。

根據本發明之組成物2.2至2.6以合併物MBTS／ZBEC／DPG或MBTS／TBZTD／BA縮合物作爲配方；修改這些併用物中的MBTS，ZBEC或TBZTD的用量。

這些組成物於110℃的流動性示於表5。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（20）

表5

組成物	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
ts(0.2)（分鐘）	3.5	6.2	11.6	15	2.9	8.5
t99(分鐘)	31	28	39.2	44.8	24	25.5
CRI(分鐘$^{-1}$)	3.64	4.59	3.62	3.35	4.74	5.88
最大流變扭力矩(十分之一牛頓·米)	13.9	14.7	16.6	15.1	14.5	14.2

組成物2.1至2.6迅速硫化，硫化程度高。

合併物MBTS／ZBEC／DPG或MBTS／TBZTD／BA縮合物中，無論促進劑用量多寡，其硫化速率（CRI）都與一般的組成物（組成物2.1）差不多，或者比它更快。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（21）

組成物2．1至2．6於100℃測得的Mooney塑性變化示於表6。

表6

組成物	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
初ML(1+4)	48	45	42	42	42.5	38
儲存之後的ML(1+4)	80	49.3	46	45.1	49	47
△Mooney	32	4.3	4	3.1	6.5	9

非根據本發明之組成物2．1之塑性變化相當大。

根據本發明之組成物2．2和2．6的試驗結果明顯優於組成物2．1。

實例3

此實例用以顯示已選定化合物c）（ZBEC）時，改變化合物b）（MBT或MBTS）所造成的影響。

在實例1的基礎混合物中添加表7所示之不溶解的硫

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（22）

，促進劑和活化劑。所用之不溶解的硫如實例1所述者。

使用苯並噻唑的硫衍生物（ＭＢＴ或ＭＢＴＳ）作爲化合物ｂ），ＺＢＥＣ作爲化合物ｃ），ＤＰＧ作爲化合物ｄ），藉此得到四種組成物，分別是３．１至３．４。

表7

組成物	3.1	3.2	3.3	3.4
MBT	0.32		0.6	
MBTS		0.35		0.6
ZBEC	1.44	1.44	0.5	0.5
DPG	0.22	0.33	0.15	0.33
不溶解的硫	3	3	3	3

這四種組成物於１１０℃的流動性示於表８。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（23）

表 8

組成物	3.1	3.2	3.3	3.4
ts(0.2)(分鐘)	4.5	6.2	5.8	15
t99(分鐘)	26	28	34	44.8
CRI(分鐘$^{-1}$)	4.65	4.59	3.54	3.35
最大流變扭力矩（十分之一牛頓・米）	14.3	14.7	14.3	15.0

根據本發明之組成物3.1至3.4於110℃迅速硫化且硫化程度高。

表9列出組成物3.1至3.4於100℃測得的Mooney塑性變化。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（24）

表 9

組成物	3.1	3.2	3.3	3.4
初 ML(1+4)	42	45	42	42
儲存之後的 ML(1+4)	45.1	49.3	46	45.1
△ Mooney	3.1	4.3	4	3.1

在所有的例子中，未硫化組成物安定性都很好。

實例 4

此實例用以顯示改變化合物 d）胺硫化反應促進劑所造成的影響。

在實例 1 的基礎混合物中添加表 1 0 所示之不溶解的硫，促進劑和活化劑。所用之不溶解的硫如實例 1 所述者。

以 M B T S ／ Z B E C 與化化學本質不同的胺活化劑（胺，胍，醛－胺縮合物，四級銨鹽）併用，藉此得到根據本發明之四種組成物，分別是 4．1 至 4．4。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 25 ）

表 10

組成物	4.1	4.2	4.3	4.4
MBTS	0.32	0.32	0.32	0.32
ZDEC	1.44	1.44	1.44	1.44
DPG	0.33			
BA縮合物		0.15		
Aliquat 336®				0.15
環己胺			0.3	
不溶解的硫	3	3	3	3

這四種組成物於１１０℃的流動性示於表１１。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 26 ）

表 11

組成物	4.1	4.2	4.3	4.4
ts(0.2)(分鐘)	6.2	2.6	4.7	2.7
t99(分鐘)	28	24.6	32.7	18.6
CRI(分鐘$^{-1}$)	4.59	4.54	3.57	6.29
最大流變扭力矩（十分之一牛頓・米）	14.7	14.1	14.9	13.8

無論使用何種胺硫化反應促進劑，此ＭＢＴＳ／ＺＢＥＣ系統都能使組成物於１１０℃迅速硫化且使其硫化程度高。

表１２列出這些組成物於１００℃測得的Mooney塑性變化。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（27）

表12

組成物	4.1	4.2	4.3	4.4
初ML(1+4)	45	43.5	38	36.5
儲存之後的ML(1+4)	49.3	48.5	44	40.2
△Mooney	5	5	6	3.7

無論所選用的化合物d）之本質爲何，根據本發明之組成物4.1至4.4生膠料的安定性都很好。

實例5

在此實例中，組成物所含有碳黑和油量與前述實例不同。

製得組成如下的基礎混合物：

天然橡膠：100

碳黑：30

油：23

氧化鋅：5

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（28）

硬脂酸：　　1

抗氧化劑：　　2

（　）N－1，3－二甲基－N－苯基－對苯二胺

在此基礎混合物中添加表13所示之不溶解的硫，促進劑和活化劑。所用之不溶解的硫如實例1所述者。

藉此得到四種組成物，分別是5.1至5.4。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（29）

表13

組成物	5.1	5.2	5.3	5.4
MBT	0.6		0.6	
MBTS		0.35		0.32
ZDEC	0.5			
ZBEC		1.35	0.5	1.44
DPG	0.22		0.22	0.22
不溶解的硫	3.5	3.5	3.5	3.5

組成物5.1含有ZDEC，其爲二乙基亞硝胺前趨物，它具有致癌性，因此受到規範；此組成物非根據本發明。

組成物5.2未含有胺硫化反應活化劑；此組成物非根據本發明。

組成物5.3和5.4以促進劑和硫化反應活化劑合

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（30）

併物（ＭＢＴ／ＺＢＥＣ／ＤＰＧ或ＭＢＴＳ／ＺＢＥＤ／ＤＰＧ）作爲配方；此組成物係根據本發明。

表１４列出這些組成物於１１０℃之流動性。

表14

組成物	5.1	5.2	5.3	5.4
ts(0.2)(分鐘)	2.3	2.5	0.7	4.8
t99(分鐘)	24.6	46	27.5	21
CRI(分鐘$^{-1}$)	4.48	2.34	3.73	6.17
最大流變扭力矩（十分之一牛頓・米）	9.3	8.6	8.5	8.5

組成物５．２硫化相當緩慢。

組成物５．１，５．３和５．４於１１０℃迅速硫化且硫化程度高。

表１５列出這些組成物於１００℃測得的Mooney塑性變化。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（31）

表15

組成物	5.1	5.2	5.3	5.4
初ML(1+4)	27	24.5	25.2	25
儲存之後的ML(1+4)	64	25.5	28	27
△Mooney	37	1.2	2.8	2

組成物5.1的Mooney塑性變化很大。根據本發明之組成物5.3和5.4之生膠料安定性改善許多。

非根據本發明之組成物5.2的安定性也很好。但如表14中所示者，此組成物的硫化系統之反應性不足以使此組成物於110℃迅速硫化。

實例6

本實例的目的是要顯示本發明之組成物之彈性優於天然橡膠。

製得組成如下的基礎混合物：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（32）

ＳＢＲ（＊）：	１００
碳黑：	４７
油：	１５
氧化鋅：	５
硬脂酸：	１
抗氧化劑：（＊＊）	２

（＊）ＳＢＲ：含有２５％苯乙烯單元的苯乙烯／丁二烯共聚物

（＊＊）Ｎ－１，３－二甲基－Ｎ－苯基－對苯二胺

在此基礎混合物中添加表１６所示之不溶解的硫，促進劑和活化劑。所用之不溶解的硫如實例１所述者。藉此得到三種組成物，分別是６．１至６．３。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（33）

表16

組成物	6.1	6.2	6.3
MBT	0.6		
MBTS		1.1	0.32
TBZTD		0.5	
ZBEC	13.5		1.44
DPG			0.33
BA縮合物		0.3	
不溶解的硫	3	2.75	3

組成物6.1未含有硫化反應活化劑；此組成物非根據本發明。組成物6.2和6.3以合併物MBTS／TBZTD／BA縮合物或MBTS／ZBEC／DPG作成製劑；它們係根據本發明。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（34）

表17列出這些組成物於110℃之流動性。

表17

組成物	6.1	6.2	6.3
ts(0.2)(分鐘)	19.9	2.5	6.5
t99(分鐘)	82	30.3	30
CRI(分鐘$^{-1}$)	1.61	3.6	4.2
最大流變扭力矩（十分之一牛頓・米）	9.4	14.9	13.3

組成物6.1硫化相當緩慢且硫化程度低。

組成物6.1和6.3於110℃迅速硫化且硫化程度高。

表18列出這些組成物於100℃測得的Mooney塑性變化。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（35）

表18

組成物	6.1	6.2	6.3
初ML(1+4)	58.5	60	57.3
儲存之後的ML(1+4)	60.9	64	60
△Mooney	2.4	4	2.7

這些組成物之生膠料安定性極佳。

實例7

本實例的目的是要顯示本發明於車胎胎面翻新上之應用。

製得組成如下的基礎混合物：

天然橡膠：	100
碳黑：	47
油：	15
氧化鋅：	5
硬脂酸：	1

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（36）

稠化樹脂（*）	3
抗氧化劑（**）	2
不溶解的硫（***）	3
ＭＢＴ	０．６
ＺＢＥＣ	０．５
ＤＰＧ	０．１５

（*）Koresine（烷基－酚－乙炔樹脂）

（**）Ｎ－１，３－二甲基－Ｎ－苯基－對苯二胺

（***）所用之不溶解的硫如實例１所述者。

根據本發明的此組成物藉由冷硫化法在胎面翻新程序中作爲接合橡膠之用，此程序也被稱爲預模製胎面翻新程序。

在此方法中，對已使用一年之大小爲３５／８０Ｒ２２．５的卡車車胎進行胎面翻新處理。寬１毫米之前述組成物製得的未硫化的接合橡膠被施用在胎體上。最後，將經過事先硫化及事先模製之替換的胎面置於此方式製得的胎體上。

將經過胎面翻新處理的車胎置於１１０℃的烤箱中，施以５巴的壓力達２小時。

硫化之後，胎面黏合在胎體上，使得此車胎有如新的一般。

前述實例顯示本發明兼具下列優點：

－使用非致癌性化合物或者所用的化合物不是致癌物

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（37）
之前趨物；因此不受到法規之約束；

－於低於１４０℃的低溫下迅速硫化且硫化程度極佳；

－組成物在儲存期間內，生膠料安定性極佳；

－此良好的生膠料安定性使得吾等能夠將硫化系統的組份儲存在一起；也使得其運送或儲存限制比已知的組成物來得較少；

－因其生膠料安定性良好，此組成物即使儲存長時間之後，也能維持原有的硫化速率；

－根據本發明之組成物有多種用途，使用者可用它們用於各種目的上，必要時，可代替他種已知的組成物，用於溫度高於１４０℃之常用的硫化反應中；因此使用者無須使用不同的組成物，此將簡化其工作。

根據本發明之組成物以具有一種以上的下列性質爲佳：

－它含有橡膠組成物或橡膠組成物與至少一種其他橡膠（選自聚異戊烯，聚丁二烯，苯乙烯－丁二烯共聚物，苯乙烯－異戊烯共聚物，丁二烯－異戊烯共聚物和苯乙烯－丁二烯－異戊烯三聚物）之混合物；

－它含有一種以上的添加物，選自包括碳黑，增容油和稠化劑；

－以重量計，每１００份橡膠或所有的橡膠中，硫含量爲以重量計之０．５至５份，且其含量爲以重量計之１至３份爲佳；化合物ｂ）或所有的化合物ｂ）之含量爲以

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（38）

重量計之0.1至3份，且其含量爲以重量計之0.2至2份爲佳；化合物c）或所有的化合物c）之含量爲以重量計之0.2至3份，且其含量爲以重量計之0.4至2份爲佳；化合物d）或所有的化合物d）之含量爲以重量計之0.05至1份，且其含量爲以重量計之0.1至0.5份爲佳。

根據本發明之方法中，根據本發明之組成物的硫化溫度以介於95℃和115℃之間爲佳。

上述的實例7中，根據本發明之方法用以翻新舊車胎的胎面，但本發明之方法也可用以製造新車胎，例如將事先硫化的胎面接合在事先硫化的胎體上，或者接合在修補胎上，例如用以塞住孔洞，特別是塞住這些車胎之胎邊或胎面或其他部分上的孔洞。此外，本發明可用以修補及翻新相同的舊車胎。

在這些實施例中，本發明之組成物經由硫化而與事先完全硫化或部分硫化的橡膠接觸，然後藉由本發明之組成物的硫化反應或橡膠之硫化反應而完成這些橡膠的完全硫化反應。

在前述應用中，對於與本發明之組成物接觸的橡膠沒有特別的限制，以硫或他種硫化系統加以硫化的這些橡膠可以是，如：選自天然橡膠，聚異戊烯，聚丁二烯，苯乙烯－丁二烯共聚物，苯乙烯－異戊烯共聚物，丁二烯－異戊烯共聚物和苯乙烯－丁二烯－異戊烯三聚物之一或多者，但不一定要是這些橡膠。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（39）

當然，本發明不限定於所提到的實施例。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

315381

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：不含致癌性亞硝胺前驅物而用作接合橡膠之橡膠組成物）

一種不含有致癌性亞硝胺前驅物，能夠於95至140℃的溫度範圍內硫化的橡膠組成物，其硫化系統包含：

a）硫；

b）促進劑化合物；

c）超促進劑化合物；

d）硫化胺活化劑。

一種用以在製造車胎或修補和／或翻新破損的車胎胎面時硫化此組成物之方法。

英文發明摘要（發明之名稱：Rubber composition which is free of carcinogenic nitrosamine precursor and serves as connecting rubber）

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A rubber composition which is free of precursor of at least one carcinogenic nitrosamine, is capable of vulcanization at a temperature of between 95°C and 140°C, and has a vulcanization system which includes:

a) sulfur;

b) an accelerator compound;

c) an ultra-accelerator compound;

d) a vulcanization amine activator.

A process for vulcanizing this composition in the manufacture of a new tire or in the repair and/or recapping of a worn tire.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

315381
公告本

A8
B8
C8
D8

修正補充
86.5.24

六、申請專利範圍

附件一：

第84107609號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國86年5月修正

1．一種橡膠組成物，它不含有致癌性亞硝胺前驅物且所含有的橡膠選自天然橡膠，聚異戊烯，聚丁二烯，苯乙烯－丁二烯共聚物，苯乙烯－異戊烯共聚物，丁二烯－異戊烯共聚物和苯乙烯－丁二烯－異戊烯三聚物，且能夠於95至140℃的溫度範圍內硫化，其特徵在於其包含作爲硫化系統之下列物質：

a）硫；

b）一種以上的促進劑化合物，選自苯並噻唑化二硫和巯基苯並噻唑；

c）一種以上的超促進劑化合物，選自四苄基秋蘭姆化二硫和二苄基二硫代胺基甲酸鋅；

d）一種以上的硫化反應胺活化劑，選自胺，胍，醛和胺縮合物及四級銨鹽，

其中，以重量計，每100份橡膠或所有的橡膠中，硫含量爲以重量計之0．5至5份，化合物b）之含量爲以重量計之0．1至3份，化合物c）之含量爲以重量計之0．2至3份，且化合物d）之含量爲以重量計之0．05至1份。

2．如申請專利範圍第1項之組成物，其中，它含有天然橡膠或天然橡膠與至少一種其他橡膠（選自聚異戊烯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

，聚丁二烯，苯乙烯－丁二烯共聚物，苯乙烯－異戊烯共聚物，丁二烯－異戊烯共聚物和苯乙烯－丁二烯－異戊烯三聚物）之混合物。

3．如申請專利範圍第1項之組成物，其中，它含有至少一種添加劑，選自碳黑，補充油和稠化劑。

4．如申請專利範圍第1項之組成物，其中，以重量計，每100份橡膠或所有的橡膠中，硫含量爲以重量計之1至3份。

5．如申請專利範圍第1項之組成物，其中，以重量計，每100份橡膠或所有的橡膠中，化合物b）之含量爲以重量計之0．2至2份。

6．如申請專利範圍第1項之組成物，其中，以重量計，每100份橡膠或所有的橡膠中，化合物c）之含量爲以重量計之0．4至2份。

7．如申請專利範圍第1項之組成物，其中，以重量計，每100份橡膠或所有的橡膠中，化合物d）之含量爲以重量計之0．1至5份。

8．如申請專利範圍第1項之組成物，其中，化合物d）是二苯基胍。

9．如申請專利範圍第1項之組成物，其中，它能夠在95℃至115℃之間的溫度範圍內硫化。

10．如申請專利範圍第1項之組成物，其中，它可用以連接兩個經事先硫化的橡膠組件，此組成物作爲該組件之接合橡膠之用。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

１１．如申請專利範圍第１０項之組成物，其中，它可用製造新車胎。

１２．如申請專利範圍第１０項之組成物，其中，它可用以修補和／翻新破損車胎的胎面。

１３．一種硫化橡膠組成物的方法，該橡膠組成物不含有致癌性亞硝胺前驅物且所含有的橡膠選自天然橡膠，聚異戊烯，聚丁二烯，苯乙烯－丁二烯共聚物，苯乙烯－異戊烯共聚物，丁二烯－異戊烯共聚物和苯乙烯－丁二烯－異戊烯三聚物，且能夠於９５至１４０℃的溫度範圍內硫化，且其包含作爲硫化系統之下列物質：

ａ）硫；

ｂ）一種以上的促進劑化合物，選自苯並噻唑化二硫和巯基苯並噻唑；

ｃ）一種以上的超促進劑化合物，選自四苄基秋蘭姆化二硫和二苄基二硫代胺基甲酸鋅；

ｄ）一種以上的硫化反應胺活化劑，選自胺，胍，醛和胺縮合物及四級銨鹽，

其中，以重量計，每１００份橡膠或所有的橡膠中，硫含量爲以重量計之０．５至５份，化合物ｂ）之含量爲以重量計之０．１至３份，化合物ｃ）之含量爲以重量計之０．２至３份，且化合物ｄ）之含量爲以重量計之０．０５至１份；

該方法包含將上述組成物於９５℃至１４０℃之間的溫度下硫化。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

１４．如申請專利範圍第１３項之方法，其中，於９５℃至１１５℃的溫度範圍內進行硫化反應。

１５．如申請專利範圍第１３項之方法，其中，它包括將接合兩個事先硫化的橡膠組件之組成物加以硫化的程序，此組成物作爲該組件之接合橡膠之用。

１６．如申請專利範圍第１５項之方法，其中，它包括在製造新車胎時硫化此組成物。

１７．如申請專利範圍第１５項之方法，其中，它包括在修補和／或翻新車胎胎面時硫化此組成物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製